

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-043285

(43)Date of publication of application : 14.02.1995

(51)Int.Cl.

G01N 5/02
G01N 27/12

(21)Application number : 05-203706

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>

(22)Date of filing : 27.07.1993

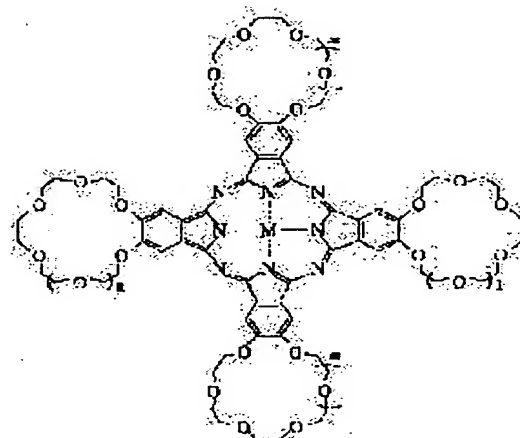
(72)Inventor : SAKATA TOMOMI
MARUNO TORU
HAYASHI TAKAYOSHI
NIWA OSAMU
MORITA MASAO

(54) CHEMICAL GAS SENSOR AND MATERIAL THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To allow high speed detection of chemical substance with high sensitivity by employing a material containing a crown ether condensed phthalocyanine based compound, represented by a specified formula, as the material of gas sensor.

CONSTITUTION: The material of chemical sensor is formed containing a crown ether condensed phthalocyanine represented by a specified formula (in the formula, M represents 2H, a metal, a metal halide, or a metal oxide, k-n are same or different integer of 0-5). This material adsorbs gaseous chemical substance, e.g. NO₂ or SO₂, quickly and exhibits high saturated adsorption and high sensitivity. Since the film can be made thinner for same sensitivity, high response is realized. A film of this material is formed, as thin as 0.2μm, on a crystal oscillator and a film of about 0.05μm thick is applied onto a microelectrode board thus obtaining a gas sensor.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.09.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-43285

(43) 公開日 平成7年(1995)2月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 5/02	A	6928-2 J		
27/12	C	9218-2 J		

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-203706

(22) 出願日 平成5年(1993)7月27日

(71) 出願人 00004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72) 発明者 阪田 知巳

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72) 発明者 丸野 透

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72) 発明者 林 孝好

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中本 宏 (外2名)

最終頁に続く

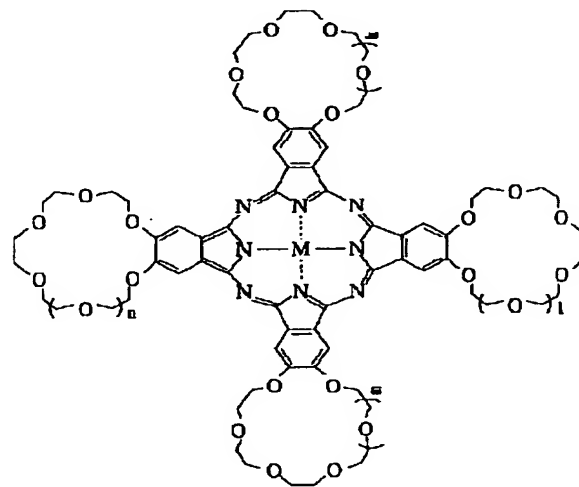
(54) 【発明の名称】 化学ガスセンサ用材料及び化学ガスセンサ

(57) 【要約】

【目的】 化学物質の検出を高速かつ高感度で行える化学ガスセンサ用材料、及びそれを用いた化学ガスセンサを提供する。

【構成】 一般式(化1)：

【化1】

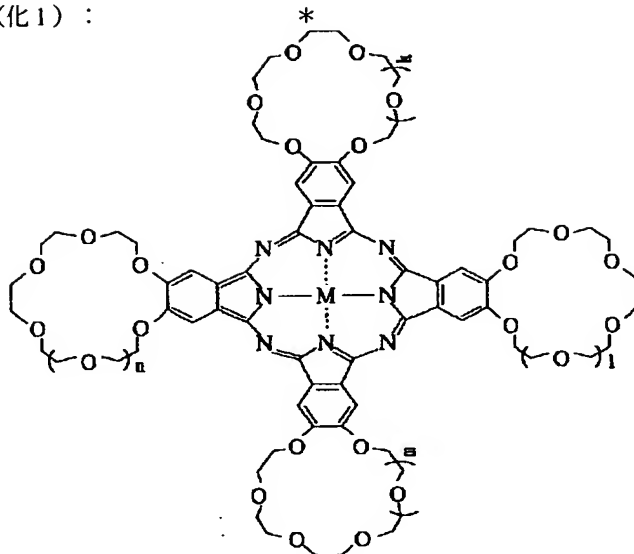


(Mは2H、金属、ハロゲン化金属、又は金属酸化物、k、l、m、nは同一又は異なり、0～5の整数)で表される化合物を含有する化学ガスセンサ用材料。該材料が、水晶振動子又は微細電極基板上に薄膜状に形成された化学ガスセンサ。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式（化 1）：

* 【化 1】



（式中Mは2H、金属、ハロゲン化金属、又は金属酸化物を示し、k、l、m、nは同一又は異なり、0～5の整数を示す）で表されるクラウンエーテル縮合フタロシアニン系化合物を含有することを特徴とする化学ガスセンサ用材料。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の化学ガスセンサ用材料が、水晶振動子上に薄膜状に形成されてなることを特徴とする化学ガスセンサ。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の化学ガスセンサ用材料が、微細電極基板上に薄膜状に形成されてなることを特徴とする化学ガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ガスを検知する化学センサ用材料、及びそれを用いて作製した化学ガスセンサに関する。

【0002】

【従来の技術】 化学センサの分野では、化学物質の検出を高速かつ高感度で行えるセンサヘッドの開発が重要な課題となっている。化学物質を検出するセンサの代表例として、脂質二分子膜や高分子膜を水晶振動子や平行電極上に形成したものがある。この場合、化学物質濃度の

測定は、膜物質に吸着する化学物質の重量変化や、吸着による膜物質の抵抗変化を検出することにより行う。しかし、従来のセンサでは膜物質の吸着能力が小さいことが多く、十分な信号強度を得ようとすると膜厚を厚くする必要があった。センサの応答速度は、薄膜内への化学物質の拡散速度と密接な関係にあり、膜厚が厚くなるにつれて応答速度が遅くなる。例えば、前出の脂質二分子膜を使用したセンサでは、応答時間が約5分程度の大きな値となっている。すなわち、センサの感度と応答速度は相反する特性であり、両者を満足できるセンサヘッドの開発が望まれている。

【0003】

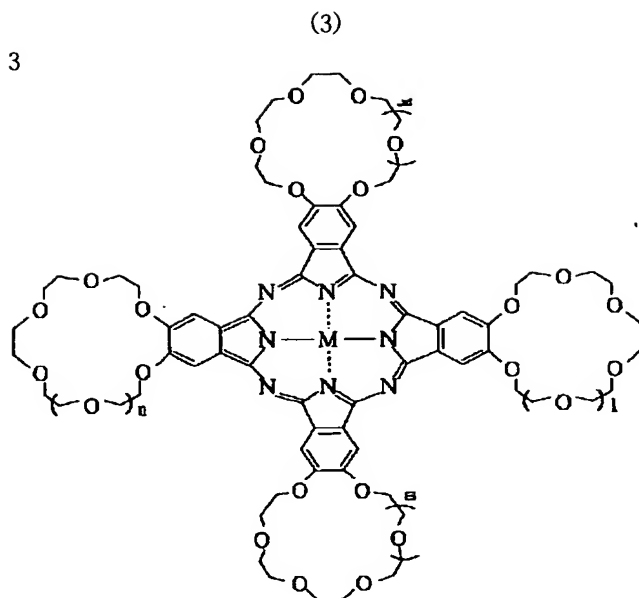
【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、化学物質の検出を高速かつ高感度で行える化学ガスセンサ用材料、及びそれを用いた化学ガスセンサを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明を概説すれば、本発明の第1の発明は化学ガスセンサ用材料に関する発明であって、下記一般式（化 1）：

【0005】

【化 1】



【0006】(式中Mは2H、金属、ハロゲン化金属、又は金属酸化物を示し、k、l、m、nは同一又は異なり、0～5の整数を示す)で表されるクラウンエーテル縮合フタロシアニン系化合物を含有することを特徴とする。また本発明の第2の発明は化学ガスセンサに関する発明であって、上記本発明の第1の発明の化学ガスセンサ用材料が、水晶振動子上に薄膜状に形成されてなることを特徴とする。更に、本発明の第3の発明は、他の化学ガスセンサに関する発明であって、前記本発明の第1の発明の化学ガスセンサ用材料が、微細電極基板上に薄膜状に形成されてなることを特徴とする。

【0007】本発明者らは、気体状の化学物質を迅速に吸着し、かつ、飽和吸着時の吸着量が大きな材料について種々探索を行った。その結果、クラウンエーテル縮合フタロシアニン系化合物をセンサ用材料として使用することにより、気体状の化学物質の検出を高速かつ高感度で行える化学センサ用材料、及びそれを用いた化学ガスセンサを開発できることを見だし、本発明に到達した。

【0008】センサ用材料として前記一般式(化1)で表されるクラウンエーテル縮合フタロシアニンを使用することにより、NO₂やSO₂等の気体状の化学物質の吸着能力が上昇し、検出感度が向上した。また、検出感度が向上したことにより、同一感度を得るための膜厚を薄くすることが可能となったため、センサの応答速度を速くすることができた。

【0009】本発明の化学センサの信号検出方法としては、電気的検出、光学的検出、化学的検出、電気化学的検出等の方法が適用できるが、簡便さと感度の双方に優れるという点で抵抗変化を利用した電気的検出が最も有利である。この場合、本発明の化学ガスセンサ用材料を薄膜形成させる電極基板としては、1組以上の対向電極を有する絶縁基板が使用できる。また、電気的に検出する化学センサでは、電極間隔を小さくすることにより信

号強度を大きくできるため、電極の微細化により薄膜の膜厚を小さくできる。その結果、感度、応答速度ともに更に改善できるという特徴も有する。特に、対向する電極間距離が10μm以下の場合に感度、応答速度の改善効果が大きい。

【0010】なお、くし形微細電極上や水晶振動子上へのクラウンエーテル縮合フタロシアニンの薄膜作製は、LB膜法、塗布法、スピンコート法、蒸着法等で行うことが可能である。塗布法やスピンコート法により成膜をする場合には、クラウンエーテル縮合フタロシアニンに高分子材料を混合して使用すると更に成膜が容易になる場合がある。この場合に使用できる高分子材料としては、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリビニルアルコール樹脂等が使用できる。溶媒としては、クロロホルム、テトラヒドロフラン等が好適に使用できる。

【0011】本発明のクラウンエーテル縮合フタロシアニンに含まれるMとしては、2H、金属、ハロゲン化金属、及び金属酸化物が好適に使用できる。なかでも、M=2H、又はCu、Co、Zn、Fe、Ni、Pb、AlCl₃、AlF₃、TiO₂、VOは検出能力が高い材料である。

【0012】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0013】実施例1

原振周波数が5.000MHzの水晶振動子上に、厚さ0.2μmのクラウンエーテル縮合フタロシアニン(以下、TCRPeと略す)薄膜を塗布法で作製した。使用したTCRPeは、中心金属Mが2H、Cu、VOの3種(以下、H₂TCRPe、CuTCRPe、VOTCRPeと略す)で、いずれも式(化1)中のk、l、m、n=1(すべて大日精化工業製)である。薄膜作製用の溶媒にはクロロホルムを使用した。作製したセ

5

ンサヘッドを種々の NO_2 濃度条件下に放置した場合の発振周波数変化を周波数カウンタで観測することにより、 NO_2 センサとしての特性を評価した。 NO_2 濃度は、乾燥窒素と NO_2 の流量を変化させることにより制御した。 NO_2 濃度の時間変化と、観測した周波数変化を H_2TCRPPc を用いた場合について図1に示す。図1において、縦軸は、 NO_2 濃度(ppm)と、周波数変化(10^2Hz)を、横軸は時間(分)を示す。作製したセンサヘッドの周波数変化量は NO_2 の濃度にほぼ比例しており、直線性が優れていることがわかる。また、 NO_2 の濃度が1ppmの場合にも十分な感度を有していることがわかる。濃度変化に対する応答時間は約1分と、高速応答が可能であることがわかった。なお、センサ材料を CuTCRPPc 、 VOTCRPPc に変更して同様の実験を行った場合にも、本実施例と同様の結果が得られた。

【0014】実施例2

図2に示した構造〔 $d=10\mu\text{m}$ 、 $L=3\text{mm}$ 、 $X=5\text{mm}$ (125対)〕のくし形電極上に厚さ $0.05\mu\text{m}$ の H_2TCRPPc 、 CuTCRPPc 、 VOTCRPPc (k 、 l 、 m 、 $n=0$ 、いずれも大日精化工業製)薄膜を塗布法で作製した。薄膜作製用の溶媒にはクロロホルムを使用した。図2は、センサ作製用に用いたくし形電極の構造を示す模式図である。また図3は、図2中の丸で囲んだ箇所の部分拡大図である。作製したセンサヘッドを種々の SO_2 濃度条件下に放置した場合の導電率変化を観測することにより、 SO_2 センサとしての特性を評価した。なお、作製した薄膜の導電率は非常に小さかったため、実際には印加電圧を変化させて、電流量が $10^{-10}\sim 10^{-9}\text{A}$ の範囲になるように調整し、吸脱着による電流変化を微小電流計を用いて測定した。 SO_2 濃度は、乾燥窒素と SO_2 の流量を変化させることにより制御した。 SO_2 濃度の時間変化と、観測した電流変化を CuTCRPPc を用いた場合について図4に示す。図4において、縦軸は、 SO_2 濃度(ppm)と、電流(10^{-9}A)を、横軸は時間(分)を示す。作製したセンサヘッドの周波数変化量は SO_2 の濃度にほぼ比例しており、直線性が優れていることがわかる。また、 SO_2 濃度が1ppmの場合にも十分な感度を有している。濃度変化に対する応答時間は1分以内であり、高感度かつ高速な応答が可能であることがわかった。なお、センサ材料を H_2TCRPPc 、 VOTCRPPc に変更して同様の実験を行った場合にも、本実施例と同様の結果が得られた。

【0015】実施例3

6

図2におけるくし形電極の電極間距離 d のみを種々変化させて($L=3\text{mm}$ 、 $X=5\text{mm}$)センサヘッドを作製し、1ppmの NO_2 ガスをパルス状に印加した場合の電流値を測定した。電極上に塗布法で作製した H_2TCRPPc 、 CuTCRPPc 、 VOTCRPPc (k 、 l 、 m 、 $n=2$ 、いずれも大日精化工業製)薄膜の厚さは $0.04\mu\text{m}$ で、薄膜作製用の溶媒にはクロロホルムを使用した。 VOTCRPPc を用いた場合の電流値を電極間距離 d に対してプロットしたのが図5である。図5において、縦軸は電流変化(10^{-9}A)を、横軸は電極間距離(μm)を示す。作製したセンサヘッドは、電極間距離 d が $10\mu\text{m}$ 以下になると感度が急激に向上することがわかる。次に、電極間距離が $2\mu\text{m}$ と $20\mu\text{m}$ の試料を用いて応答速度を測定した結果を図6に示す。図6において、縦軸は電流(10^{-9}A)を、横軸は時間(分)を示す。電極間距離が $2\mu\text{m}$ の試料で高い応答速度が得られることが明らかである。しかし、電極間距離が $20\mu\text{m}$ 程度になると応答が遅くなり、1分間隔の NO_2 ガスのon-offではベースラインが徐々に上昇してしまうことがわかる。以上の結果より、電極間距離 d が小さいくし形電極を使用することにより、感度、応答速度が特に優れるセンサヘッドが得られることがわかった。なお、センサ用材料を H_2TCRPPc 、 CuTCRPPc に変更して同様の実験を行った場合にも、本実施例と同様の結果が得られた。

【0016】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、化学物質の検出を高速かつ高感度で行える化学ガスセンサ用材料、及びそれを用いた化学ガスセンサを提供できることは明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 NO_2 濃度の時間変化と、センサの周波数変化の関係を示すグラフである。

【図2】センサ作製用に用いたくし形電極の構造を示す模式図である。

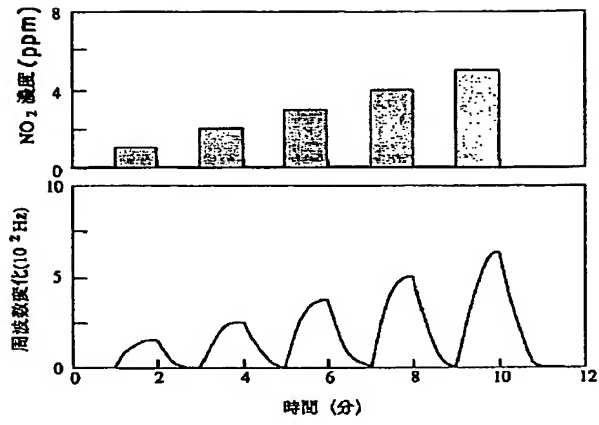
【図3】図2中の丸で囲んだ箇所の部分拡大図である。

【図4】 SO_2 濃度の時間変化と、くし形電極に流れる電流の時間変化の関係を示すグラフである。

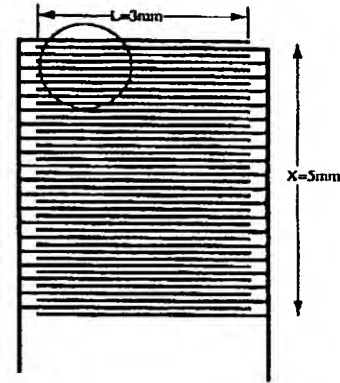
【図5】一定の SO_2 濃度及び印加電圧条件下における、くし形電極に流れる電流値を電極間距離 d に対してプロットしたグラフである。

【図6】電極間距離が $2\mu\text{m}$ と $20\mu\text{m}$ のくし形電極上に H_2TCRPPc 薄膜を形成し、応答速度を測定した結果を示すグラフである。

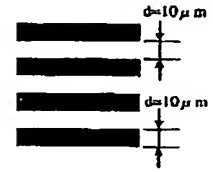
【図1】



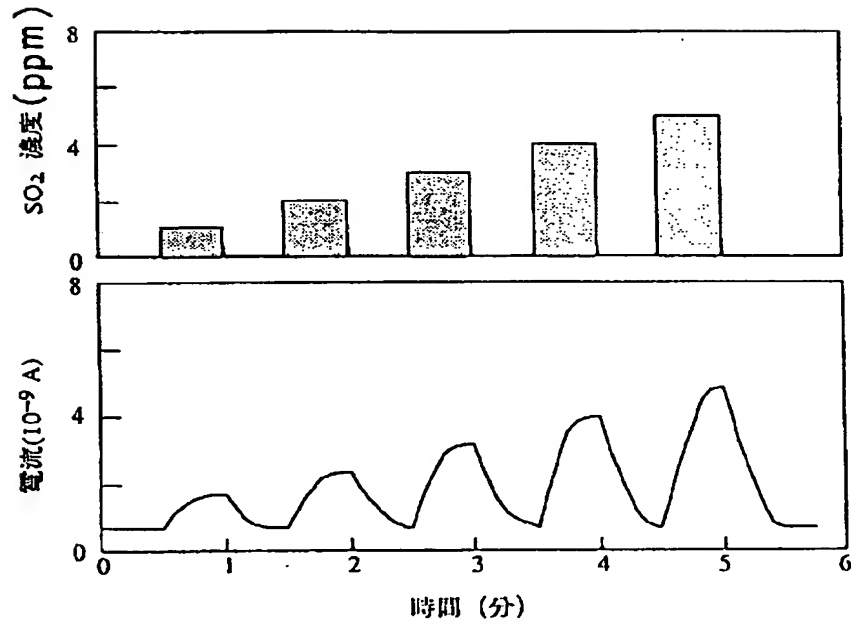
【図2】



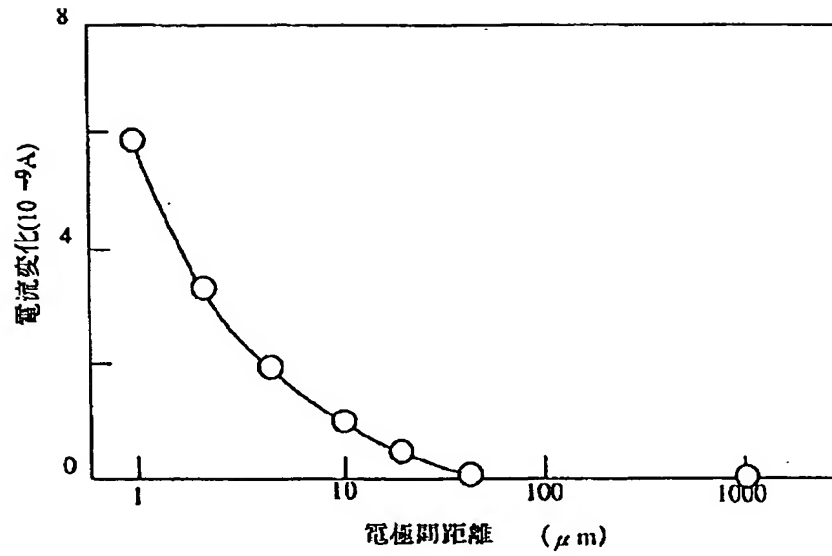
【図3】



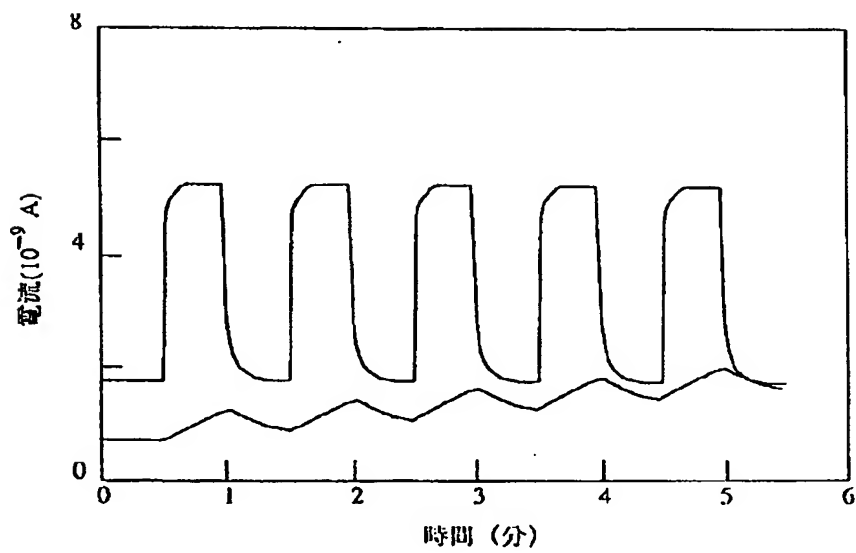
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 丹羽 修
東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

(72)発明者 森田 雅夫
東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内